

2. Техническая энциклопедия, справочник физических, химических и технологических величин / Под ред. Л.К. Мартенс. – Т. 10. – М.: Сов. энциклопедия. – 1933. – 1020 с. 3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Л.: Химия. – 1983. – 232 с.

Поступила в редколлегию 14.04.08.

УДК 541.138.2

В.П. ЧВІРУК, докт. техн. наук, **О.М. ВАЩЕНКО**, НТУУ „КПІ“, м. Київ

ПЕРЕХІДНІ ПРОЦЕСИ В СЕНСОРНИХ СИСТЕМАХ З ГАЗОДИФУЗІЙНИМИ ЕЛЕКТРОДАМИ

Проведено теоретичне дослідження перехідних процесів в сенсорних системах з газодифузійними електродами. Виділено фактори, що визначають тривалість перехідних процесів. Поставлено задачі для подальших детальних експериментальних досліджень перехідних процесів з метою підвищення швидкодії існуючих сенсорів для моніторингу повітряного середовища.

Theoretical research of transient processes in sensor systems with gas-diffusion electrodes is carried out. The factors determining duration of transient processes are allocated. It is supplied problems for further detailed experimental researches of transient processes with purpose of increase in response time of existing sensors for monitoring air-slaked medium.

Вступ. У літературі відсутні відомості щодо перехідних процесів в сенсорних системах, які необхідні для підвищення швидкодії сенсорів моніторингу повітряного середовища [1]. Коректна постановка задачі дослідження потребує визначення деякої фізичної величини, що корелює з величиною тривалості перехідного процесу і при цьому кількісно пов'язана з фундаментальними законами функціонування амперометричних сенсорів

Теоретична частина. З принципу роботи амперометричного сенсора слідує, що кількість визначуваної речовини, яка на граничному дифузійному струмі електрохімічно перетворюється на робочому електроді, прямо пропорційна кількості генерованої сенсором електрики. Оскільки закон Фарадея для водних розчинів є абсолютним, то має сенс розглянути кореляцію кількості електрики і тривалості перехідних процесів.

На рисунку подані типові перехідні характеристики амперометричного сенсора для першого і наступного контактів з аналізованою сумішшю. Ідеальний амперометричний сенсор має відпрацювати сигнал близький до прямокутної форми, кількість електрики якого Q відповідає площі прямокутника $OABC$. З рисунку видно, що тривалість перехідного процесу знижується від першого до наступних пусків аналізованого газу на сенсор. Тобто ця послідовність корелює з кількістю електрики Q під прямокутником $OABC$ та Q_1 і Q_2 під відповідними кривими.

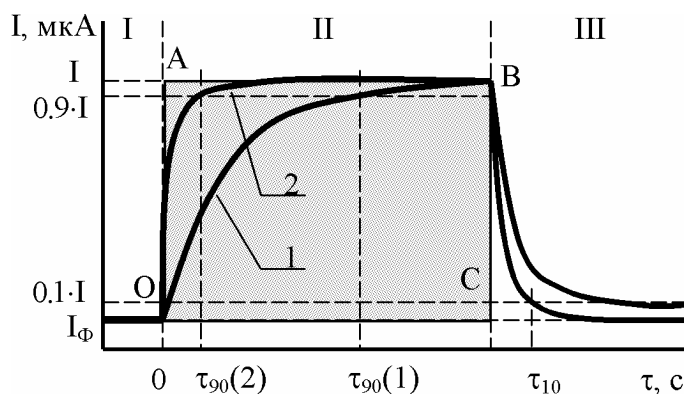


Рисунок. – Перехідна характеристика амперметричного сенсора.
I, III – у повітрі; II – газоповітряна суміш з визначуваним компонентом.
1 – перший пуск газоповітряної суміші; 2 – наступні пуски.

$$t_{90}(1) > t_{90}(2) > 0, \quad Q_1 < Q_2 < Q. \quad (1)$$

З співвідношень (1) випливає, що тривалість перехідного процесу тим коротша, чим менше різниця ідеальної кількості електрики Q та її реальної величини, генерованої до моменту стабілізації сигналу. Отже, необхідно визначити фактори, які впливають на різницю кількості електрики ΔQ :

$$\Delta Q = Q - Q_i, \quad (2)$$

де Q – добуток величини стабільного сигналу на тривалість подачі аналізованого газу; Q_i – кількість електрики під перехідною кривою.

При перенесенні сенсора з аналізованого середовища в чисте повітря сигнал падає, описуючи деяку низхідну криву, як показано у зоні III рисунку, з кількістю електрики під нею Q_0 . Можливі наступні співвідношення величини ΔQ і Q_0 та трактування їх фізичного змісту згідно законів Фарадея і збереження маси речовини у фізико-хімічних перетвореннях:

- якщо $\Delta Q = Q_0$, то визначуваний компонент газоповітряної суміші кількісно перетворюється на робочому електроді, поляризаційна ємність якого оборотно акумулює електрику струмового сигналу;

- якщо $\Delta Q > Q_0$, то паралельно оборотному акумулюванню електрики відбувається поглинання визначуваного компонента, що свідчить про адсорбційні або корозійні процеси за участю цієї речовини на конструкційних елементах сенсора або на робочому електроді за межами зони утворення струмового сигналу біля трифазної межі поділу;

- якщо $\Delta Q < Q_0$, то визначуваний компонент або накопичується на робочому електроді, або електрика його електрохімічного перетворення витрачається на кількісні зміни у глибині каталітично активного електрода.

Отже, може бути декілька окремих або взаємопов'язаних факторів, які впливають на тривалість перехідного процесу. Кожен з цих факторів вносить певний вклад у сумарну величину, акумулюючи або поглинаючи певну кількість електрики ΔQ_i , тобто:

$$t_{90} = f(\Delta Q) = f\left(\sum_{i=1}^n \Delta Q_i\right), \quad (3)$$

де ΔQ_i – кількість електрики, акумульована або поглинута i -тим фактором впливу на величину τ_{90} . Відповідно має сенс показати також частку вкладу i -того фактора в загальну величину затриманої електрики q_i , %:

$$q_i = \frac{\Delta Q_i}{\Delta Q} \cdot 100. \quad (4)$$

Таким чином, розробка теоретичних основ і заходів мінімізації перехідного часу потребує вирішення наступних задач:

- окреслити коло факторів, які можуть впливати на кількість електрики електрохімічного перетворення визначуваного компонента;

- розділити їх на групи, відповідно до природи їх впливу (акумулювання електрики сигналу або адсорбція і розкладання визначуваного компонента);

- дослідити вклад ΔQ_i цих факторів у загальну величину ΔQ та τ_{90} ;

- розробити заходи мінімізації кількості електрики ΔQ_i відповідно природі впливу знайдених факторів.

На тривалість перехідних процесів встановлення достовірного сигналу амперометричного сенсора впливають всі процеси, що перебігають на кож-

ному з структурних елементів сенсора, які мають змогу контактувати з визначуваним компонентом на його шляху до перетворення в електричну енергію аналітичного сигналу. З огляду на будову амперометричних сенсорів уніфікованої серії НТУУ “КПІ” [1] можна виділити три принципово різні групи їх структурних елементів: чутливі електрохімічні комірки; конструкційні елементи; газові проміжки між структурними елементами [2].

На конструкційних елементах можливе лише адсорбційне поглинання визначуваного компонента та його розкладання або окисно-відновне перетворення у процесі корозії конструкційних матеріалів.

На робочих електродах комірки можливі як вже названі процеси, так і електрохімічні реакції утворення аналітичного сигналу. З останніми пов’язані процеси масообміну при доставці визначуваного компонента у газовій та рідкій фазах робочого електрода, доставці учасників реакції з товщі електроліту та відводу продуктів реакції через сепаратор вглиб допоміжного електрода. Можлива також зміна умов перебігу електрохімічної реакції внаслідок дрейфу потенціалу робочого електрода у процесі відпрацювання аналітичного сигналу, що пов’язано з поляризацією допоміжного електрода і може викликати збільшення тривалості перехідних процесів. Впливають також нестационарні процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності робочого електрода, на які має витратитися певна частка електрики і часу, необхідного для її генерації.

Таким чином, для розробки теоретичних основ і заходів мінімізації перехідного часу в електрохімічних сенсорних системах доцільно дослідити нестационарні процеси масообміну в газових фазах конструкційних елементів сенсора і самого робочого електрода, у рідкій фазі робочого і допоміжного електродів, у сепараторі або твердому протонному електроліті, а також процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності електродів.

Висновки. Виділено групи факторів, які пов’язані з конструктивними особливостями амперометричних сенсорів і визначають тривалість перехідного процесу в електрохімічних сенсорних системах. Їх вклад у цей процес корелює з різницею у кількості електрики, на яку добуток стабільного сигналу на час його встановлення відрізняється від кількості електрики під кривою перехідного процесу. З цієї точки зору доцільно вивчити нестационарні процеси масообміну в газових фазах конструкційних елементів сенсора і самого

робочого електрода, у рідкій фазі робочого і допоміжного електродів, у сепараторі або твердому протонному електроліті, а також процеси зарядження подвійного електричного шару та поляризаційної ємності електродів.

Робота виконана за сприяння Фонду фундаментальних досліджень МОН України, № державної реєстрації 0106U0002443.

Список літератури: 1. В.П. Чвірук, О.В. Лінючева, А.І. Кушмирук, С.В. Нефедов, О.І. Букет, Є.М. Заверач. Електрохімічні газові сенсори для моніторингу повітряного середовища // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 359–361. 2. В.П. Чвирук, В.А. Недашковский, О.В. Линючева, О.И. Букет. Массоперенос в амперометрических газовых сенсорах // Электрохимия. – М.: МАИК «Наука». – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 80–90.

Надійшла до редколегії 28.02.08

УДК 621.357

Е.А. ВАСИЛЬЕВА, В.А. КРАСИНСКИЙ, УДХТУ,
Т.Е. БУТЫРИНА, канд. хим. наук, **Ю.Е. СКНАР**, канд. техн. наук,
В.С. ПРОЦЕНКО, канд. хим. наук, УДХТУ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА СВИНЕЦ-ОЛОВО ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

Досліджено вплив різних чинників на склад сплаву свинець-олово, що осаджений з електроліту на основі метансульфонатної кислоти. Методом повного факторного експерименту ПФЕ 2³ отримані рівняння регресії, що адекватно описують залежність вмісту олова в сплаві від умов осадження з електролітів із органічними добавками і без них.

Effect of different factors on content of lead-tin alloys obtained from an electrolyte on the base of methanesulfonic acid is investigated. The method of full factor experiment FFE 2³ is used for obtaining of regression equations which adequately describe the relation between the electrodeposition condition and the contents of tin in alloys from electrolytes with and without some organic additives.

Гальванопокрытия сплавом Pb-Sn находят широкое применение в современной промышленности. Так, в частности, осадки с содержанием олова ≈10 % используются для улучшения прирабатываемости и защиты от коррозии трущихся деталей подшипников [1]. Осаждение таких сплавов проводится, в основном, из борфторидных электролитов, существенным недостатком